

---

1 / 1 WPAT - ©Derwent

AN - 2000-137944 [13]  
XA - C2000-042512  
TI - Concentrated leuco-indigo solution, especially for dyeing cotton warp yarn for blue denim, contains leuco-indigo in the form of a mixture of salts of at least two alkali metal hydroxides  
DC - E24 F06  
PA - (BADI) BASF AG  
IN - GANG M; KRUGER R; MIEDERER P; GAENG M; KRUEGER R  
NP - 7  
NC - 54  
PN - DE19831291 A1 20000120 DW2000-13 C09B-007/02-3p \*  
AP: 1998DE-1031291 19980713

---

WO200004100 A1 20000127 DW2000-13 C09B-067/30 Ger  
AP: 1999WO-EP04591 19990702  
DSNW: AL AU BG BR BY CA CN CZ GE HR HU ID IL IN JP KR KZ LT  
LV MK MX NO NZ PL RO RU SG SI SK TM TR UA US ZA  
DSRW: AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT  
SE

AU9949050 A 20000207 DW2000-29 C09B-067/30  
FD: Based on WO200004100  
AP: 1999AU-0049050 19990702

BR9912045 A 20010403 DW2001-28 C09B-067/30  
FD: Based on WO200004100  
AP: 1999BR-0012045 19990702; 1999WO-EP04591 19990702

EP1097184 A1 20010509 DW2001-28 C09B-067/30 Ger  
FD: Based on WO200004100  
AP: 1999EP-0932787 19990702; 1999WO-EP04591 19990702  
DSR: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC  
MK NL PT RO SE SI

CZ200100108 A3 20010516 DW2001-32 C09B-067/30  
FD: Based on WO200004100  
AP: 1999WO-EP04591 19990702; 2001CZ-0000108 19990702

SK200002020 A3 20010911 DW2001-59 C09B-067/30  
FD: Based on WO200004100  
AP: 1999WO-EP04591 19990702; 2000SK-0002020 19990702

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**PR** - 1998DE-1031291 19980713

**IC** - C09B-007/02 C09B-067/30 D06P-001/22 D06P-003/60

**AB** - DE19831291 A

NOVELTY - Concentrated leuco-indigo solutions consisting essentially of 25-55 wt. % leuco-indigo in the form of a salt of a mixture of at least two alkali metal hydroxides containing not more than 70 mol. % of any one metal hydroxide, in the stoichiometric amount required for conversion of the leuco-indigo into the neutral indigo salt, together with water.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for a process for the production of leuco-indigo solutions by catalytic hydrogenation of a 20-30 wt. % aqueous indigo suspension containing 4-10 wt. % alkali metal hydroxide mixture as defined above, after which the leuco-indigo content is adjusted to the required level by:

(a) adding more indigo and optionally more alkali and continuing the hydrogenation; or

(b) evaporation of the solution.

USE - For dyeing cellulose-containing textile material (claimed). Especially suitable for dyeing cotton warp yarn for blue denim articles.

ADVANTAGE - Concentrated leuco-indigo solutions with good long-term stability and no tendency to crystallization (unlike conventional leuco-indigo solutions containing the pure sodium salt only). This enables dyeing with smaller volumes of solution and less risk of overflow, plus lower costs for transport from dye manufacturer to dyer. (Dwg.0/0)

**MC** - CPI: E06-D01 E26-B E33-A03 E33-G F03-F03 F03-F09 F03-F23

**UP** - 2000-13

**UE** - 2000-13; 2000-29; 2001-28; 2001-32; 2001-59

**UE4** - 2001-05; 2001-06; 2001-10

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 31 291 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 09 B 7/02**  
D 06 P 1/22  
D 06 P 3/60

②1 Aktenzeichen: 198 31 291.1  
②2 Anmeldetag: 13. 7. 1998  
④3 Offenlegungstag: 20. 1. 2000

**DE 198 31 291 A 1**

⑦1 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:  
Gäng, Manfred, Dr., 67240 Bobenheim-Roxheim,  
DE; Krüger, Rudolf, Dr., 67273 Weisenheim, DE;  
Miederer, Peter, Dr., 67454 Haßloch, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤4 Konzentrierte Leukoindigolösungen

⑤7 Konzentrierte Leukoindigolösungen, im wesentlichen bestehend aus 25 bis 55 Gew.-% Leukoindigo in Form des Leukoindigosalzes, eines Gemisches mindestens zweier Alkalimetallhydroxide, in welchem der Anteil keines der Alkalimetallhydroxide mehr als 70 Mol-% beträgt, in einer Menge, die im wesentlichen der zur Überführung des Leukoindigos in das neutrale Leukoindigosalz stöchiometrisch erforderlichen Menge entspricht, und Wasser, sowie Herstellung dieser Leukoindigolösungen und ihre Verwendung zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial.

**DE 198 31 291 A 1**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue konzentrierte Leukoindigolösungen, welche im wesentlichen aus 25 bis 55 Gew.-% Leukoindigo in Form des Leukoindigosalzes, eines Gemisches mindestens zweier Alkalimetallhydroxide, in welchem der Anteil keines der Alkalimetallhydroxide mehr als 70 mol.-% beträgt, in einer Menge, die im wesentlichen der zur Überführung des Leukoindigos in das neutrale Leukoindigosalz stöchiometrisch erforderlichen Menge entspricht, und Wasser bestehen.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung dieser Leukoindigolösungen sowie ihre Verwendung zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial.

Indigo stellt einen seit langer Zeit bekannten Küpenfarbstoff dar, der zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial, insbesondere von Baumwoll-Kettgarnen für blue-denim-Artikel eingesetzt wird.

Zum Färben muß der wasserunlösliche Indigo zunächst durch Reduktion (Verküpen) in die wasserlösliche faseralfine Leukoform überführt werden, die dann nach dem Aufziehen auf das zu färbende Material wieder zum wasserunlöslichen Küpenfarbstoff-Pigment oxidiert wird.

Aus der WO-A-94/23114 ist ein ökologisch vorteilhaftes Färbeverfahren bekannt, bei dem Indigo in Form der durch katalytische Reduktion einer Indigosuspension erhaltenen, natronalkalischen, wäßrigen Leukoindigolösung eingesetzt wird und das eine drastische Reduktion der bei den herkömmlichen Färbeverfahren auftretenden Abwasserbelastung durch Sulfat oder organische Substanzen ermöglicht.

Da es jedoch bislang nicht möglich war, konzentrierte Leukoindigolösungen, die stabil sind und nicht zur Auskristallisation neigen, herzustellen, weisen auch die in der WO-A-94/23114 eingesetzten Leukoindigolösungen nur einen Leukoindigogehalt von 20 Gew.-% auf.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, möglichst konzentrierte Leukoindigolösungen bereitzustellen, die eine weitere Verringerung der Dosiervolumina beim Färben erlauben und damit die Gefahr des Überlaufens der Färbebäder noch wirksamer verkleinern sowie zur Senkung der Transportkosten für die Beförderung der Farbstofflösung vom Hersteller zum Färber beitragen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten konzentrierten Leukoindigolösungen gefunden.

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung dieser Leukoindigolösungen durch katalytische Hydrierung von alkalisch-wäßrigen Indigosuspensionen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Hydrierung stufenweise durchführt und zunächst eine 20 bis 30 gew.-%ige Indigosuspension, die 4 bis 10 Gew.-% eines Gemisches mindestens zweier Alkalimetallhydroxide enthält, in welchem der Anteil keines der Alkalimetallhydroxide mehr als 70 mol.-% beträgt, zu Leukoindigo hydriert, dann weiteren Indigo zur Einstellung des letztendlich gewünschten Leukoindigogehalts sowie gegebenenfalls auch Alkalimetallhydroxidgemisch zugibt und die Hydrierung fortsetzt.

Außerdem wurde ein weiteres Herstellungsverfahren gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man zunächst eine 20 bis 30 gew.-%ige alkalisch-wäßrige Indigosuspension, die 4 bis 10 Gew.-% des oben beschriebenen Alkalimetallhydroxidgemisches enthält, katalytisch hydriert und die erhaltene Leukoindigolösung durch Eindampfen auf den gewünschten Leukoindigogehalt einstellt.

Nicht zuletzt wurde die Verwendung der Leukoindigolösungen zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial gefunden.

Die erfindungsgemäßen Leukoindigolösungen enthalten 25 bis 55 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 55 Gew.-% und beson-

ders bevorzugt 35 bis 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 40 bis 45 Gew.-% Leukoindigo als Leukoindigo-Alkalimetallsalz.

Der zweite wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäßen Leukoindigolösungen ist das Alkalimetallhydroxidgemisch, mit dem die Leukoindigo-Küpensäure in das Leukoindigo-Küpensalz überführt wird.

Das Alkalimetallhydroxidgemisch enthält dabei erfindungsgemäß mindestens zwei verschiedene Alkalimetallhydroxide, wobei der Anteil keines der Alkalimetallhydroxide in dem Gemisch mehr als 70 mol.-% betragen soll.

Geeignete Alkalimetallhydroxide sind z. B. Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, die als Dreiergemisch oder in Form der jeweiligen Zweierkombinationen vorliegen können, wobei Gemische von Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid bevorzugt sind.

Handelt es sich um Gemische zweier Alkalimetallhydroxide, so beträgt der Gehalt des einen Hydroxids bevorzugt 70 bis 30 mol.-% und der des anderen Hydroxids entsprechend 30 bis 70 mol.-%. Besonders bevorzugt sind Gehalte von 60 bis 40 mol.-% bzw. 40 bis 60 mol.-%. Ganz besonders bevorzugt sind die beiden Hydroxide (insbesondere Natrium- und Kaliumhydroxid) in annähernd gleichen Gewichtsmengen enthalten, liegt ihr Gewichtsverhältnis also im Bereich von 0,8 : 1 bis 1,2 : 1, insbesondere bei etwa 1 : 1.

Die erfindungsgemäßen Leukoindigolösungen weisen einen Gehalt an dem Alkalihydroxidgemisch auf, der im wesentlichen der stöchiometrisch zur vollständigen Bildung des neutralen Küpensalzes erforderlichen Menge entspricht, d. h. in der Regel 1,5 bis 2,5 mol Alkalihydroxidgemisch je mol Leukoindigo.

Überraschenderweise sind die erfindungsgemäßen Leukoindigolösungen sehr stabil und neigen im Gegensatz zu den bekannten Leukoindigolösungen, bei denen der Leukoindigo als reines Natriumsalz vorliegt, nicht zur Auskristallisation. So sind die erfindungsgemäßen Leukoindigolösungen bei einem Gehalt von bis zu etwa 40 Gew.-% auch bei niedrigen Temperaturen bis zu etwa 10°C unbegrenzt unter Stickstoff lagerbar (30 bis 35 gew.-%ige Lösungen können sogar bei Frost transportiert und gehandhabt werden), bei 50 bis 55 gew.-%igen Lösungen empfiehlt sich eine Lagerung bei etwa 40 bis 60°C, um Auskristallisation zu vermeiden.

Die erfindungsgemäßen Leukoindigolösungen können vorteilhaft nach den beiden ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden.

Die Herstellung erfolgt bei dem einen Verfahren durch stufenweise katalytische Hydrierung. Dabei geht man zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Zunächst hydriert man eine niedrigkonzentrierte alkalisch-wäßrige Indigosuspension, die etwa 20 bis 30 Gew.-% Indigo und 4 bis 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Alkalimetallhydroxidgemisches enthält, in an sich bekannter Weise unter Verwendung eines Nickelkatalysators (Raney-Nickel) bei einem Wasserstoffdruck von üblicherweise 2 bis 6 bar und einer Temperatur von in der Regel 60 bis 90°C. Dann gibt man die zur Einstellung des letztendlich gewünschten Leukoindigogehalts fehlende Menge Indigo, entweder als Feststoff oder als wäßrige Suspension, sowie, falls im ersten Schritt nicht ausreichend Alkalimetallhydroxid eingesetzt wurde, eine ergänzende Menge Alkalimetallhydroxidgemisch zu und setzt die Hydrierung fort. Nach Abfiltrieren des Katalysators lagert man die Leukoindigolösung unter einem Schutzgas wie Stickstoff.

In der Regel benötigen beide Hydrierungsschritte zusammen etwa 10 bis 12 h.

Bei dem anderen Verfahren stellt man zunächst analog zu

dem bereits beschriebenen Verfahren durch katalytische Hydrierung eine etwa 20 bis 30 gew.-%ige Leukoindigolösung her und dampft diese dann bis zum Erreichen des gewünschten Leukoindigogehalts ein. Bevorzugt erfolgt die Abdestillation des Wassers unter Sauerstoffausschluß bei einem Druck von etwa 60 bis 1000 mbar und einer Temperatur von 45 bis 100°C.

Mit Hilfe der beiden erfindungsgemäßen Verfahren können die neuen Leukoindigolösungen auf einfache Weise reproduzierbar hergestellt werden.

Sie eignen sich vorteilhaft zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial, wobei wie in der WO-A-94/23114 beschrieben vorgegangen werden kann.

### Beispiele

Herstellung von erfindungsgemäßen Leukoindigolösungen

so ähnlich sollten die Beispiele aussehen

#### Beispiel 1

In einem 1 l-Glasautoklaven mit Scheibenrührer wurden 262 g einer 23 gew.-%igen wäßrigen Indigosuspension, die 48 g (1,2 mol) Natriumhydroxid und 45 g (0,8 mol) Kaliumhydroxid enthält, nach Zugabe von 6 g Raney-Nickel in Form einer 50 gew.-%igen wäßrigen Suspension und Spülen mit Stickstoff auf 70°C erhitzt und 8 h unter einem Wasserstoffdruck von 3 bar hydriert.

Nach Entspannen, Spülen mit Stickstoff und Abkühlen auf 30°C wurden weitere 262 g Indigogranulat, 48 g Natriumhydroxid und 45 g Kaliumhydroxid sowie weitere 2 g Raney-Nickel zu der im ersten Hydrierungsschritt erhaltenen 23 gew.-%igen Leukoindigolösung gegeben. Dann wurde nach Spülen mit Stickstoff weitere 3 h bei 70°C unter einem Wasserstoffdruck von 3 bar hydriert.

Nach Entspannen, Spülen mit Stickstoff und Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Katalysator abfiltriert.

Die erhaltene 46 gew.-%ige Leukoindigolösung zeigte bei Lagerung unter Stickstoff bei Raumtemperatur keine Neigung zur Kristallisation.

#### Beispiel 2

Aus 500 ml der im ersten Schritt von Beispiel 1 erhaltenen Leukoindigolösung wurden nach Spülen mit Stickstoff unter einem Druck von zunächst 120 mbar und dann 80 mbar und einer Badtemperatur von 120°C in 2 h 213 ml Wasser abdestilliert. Die verbleibende Lösung wurde unter Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltene 40 gew.-%ige Leukoindigolösung zeigte nach viermonatiger Lagerung unter Stickstoff bei Raumtemperatur keine Neigung zur Kristallisation.

### Patentansprüche

1. Konzentrierte Leukoindigolösungen, im wesentlichen bestehend aus 25 bis 55 Gew.-% Leukoindigo in Form des Leukoindigosalzes, eines Gemisches mindestens zweier Alkalimetallhydroxide, in welchem der Anteil keines der Alkalimetallhydroxide mehr als 70 mol.-% beträgt, in einer Menge, die im wesentlichen der zur Überführung des Leukoindigos in das neutrale Leukoindigosalz stöchiometrisch erforderlichen Menge entspricht, und Wasser.
2. Leukoindigolösungen nach Anspruch 1, bei denen die enthaltenen Alkalimetallhydroxide ausgewählt sind aus der Gruppe Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid

und Kaliumhydroxid.

3. Leukoindigolösungen nach Anspruch 1 oder 2, die Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid enthalten.

4. Leukoindigolösungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, die Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid im Molverhältnis 3 : 1 bis 1 : 3 enthalten.

5. Leukoindigolösungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, die 35 bis 45 Gew.-% Leukoindigo enthalten.

6. Verfahren zur Herstellung von Leukoindigolösungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 durch katalytische Hydrierung von alkalisch-wäßrigen Indigosuspensionen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung stufenweise durchführt und zunächst eine 20 bis 30 gew.-%ige Indigosuspension, die 4 bis 10 Gew.-% eines Gemisches mindestens zweier Alkalimetallhydroxide enthält, in welchem der Anteil keines der Alkalimetallhydroxide mehr als 70 mol.-% beträgt, zu Leukoindigo hydriert, dann weiteren Indigo zur Einstellung des letztendlich gewünschten Leukoindigogehalts sowie gegebenenfalls auch Alkalimetallhydroxidgemisch zugibt und die Hydrierung fortsetzt.

7. Verfahren zur Herstellung von Leukoindigolösungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst eine 20 bis 30 gew.-%ige alkalisch-wäßrige Indigosuspension, die 4 bis 10 Gew.-% eines Gemisches mindestens zweier Alkalimetallhydroxide enthält, in welchem der Anteil keines der Alkalimetallhydroxide mehr als 70 mol.-% beträgt, katalytisch hydriert und die erhaltene Leukoindigolösung durch Eindampfen auf den gewünschten Leukoindigogehalt einstellt.

8. Verwendung von Leukoindigolösungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial.

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**